

## ⑫ 特 許 公 報 (B 2)

平5-7434

⑬ Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号
C 09 D 183/08	PMV	6939-4 J
C 08 G 77/24	NUH	8319-4 J
C 08 L 83/08	LRQ	8319-4 J
C 09 D 183/05	PMU	6939-4 J
C 09 J 7/02	JKV	6770-4 J
// B 32 B 27/00	1 0 1	7717-4 F
C 09 D 5/00	PPP	6904-4 J

⑭公告 平成5年(1993)1月28日

発明の数 2 (全20頁)

⑮発明の名称 粘着剤を剝離する塗工組成物及びその塗工方法

⑯特 願 昭62-138319

⑰公 開 昭63-320

⑱出 願 昭62(1987)6月3日

⑲昭63(1988)1月5日

優先権主張 ⑳1986年6月4日㉑米国(US)㉒870567

⑳発 明 者 ボール エル. ブラウ アメリカ合衆国, ミシガン, サギノー, ウイルソン 1791  
ン㉑発 明 者 デビッド リーロイ アメリカ合衆国, ミシガン, ミッドランド, パーソンズ  
ステイクルズ コート 2711㉒出 願 人 ダウ コーニング コ アメリカ合衆国, ステイト オブ ミシガン, ミッドラン  
ド(番地なし)

㉓代 理 人 弁理士 青 木 朗 外4名

審 査 官 吉 見 京 子

㉔参考文献 特開 昭59-80464 (JP, A) 特開 昭52-56153 (JP, A)  
特開 昭52-56200 (JP, A) 特開 昭57-182353 (JP, A)  
米国特許3050411 (US, A)

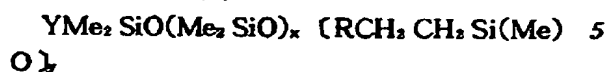
1

2

## ㉕特許請求の範囲

1 次に掲げる成分(A)及(B)から本質的になる硬化  
性混合物を含んでなる塗工組成物。

(A) 下式、すなわち、



を有するフルオロシリコーンコポリマー(式中  
のYはMe又はAを表し、Aはω-アルケニル  
基を表し、Meはメチル基を表し、Rは4~8  
の炭素原子を有するペルフルオロアルキル基を  
表わし、そしてこのRは更に、該フルオロシリ  
コーンコポリマーが90モル%未満のフッ素化シ  
ロキサン単位を含有する場合には2~3の炭素  
原子を有するペルフルオロアルキル基、また該  
フルオロシリコーンコポリマーが7~10モル%  
のフッ素化シロキサン単位を含有する場合には

1の炭素原子を有するペルフルオロアルキル基  
をも表わすことができ、x、y、及びzの値は  
それぞれ0より大であり、且つこれらは、該フ  
ルオロシリコーンコポリマーが1~10モル%の  
アルケニル基含有シロキサン単位、少なくとも  
2モル%のフッ素化シロキサン単位、及び残部  
のジメチルシロキサン単位を含有するような値  
である)

(B) 白金を含有するヒドロシリレーション触媒及  
びオルガノヒドロゲンケイ素架橋剤を含んでな  
る硬化剤2 次に掲げる工程(i)及び(ii)を含む、粘  
着剤を剝離する塗工物を基材に施すための方法。(i) 基材の表面へ、次の成分(A)及び(B)、すな  
わち、

(A) 下式、すなわち、



0.1)



を有するフルオロシリコーンコポリマー（式中のYはMe又はAを表し、Aはω-アルケニル基を表し、Meはメチル基を表し、Rは4～8の炭素原子を有するペルフルオロアルキル基を表わし、そしてこのRは更に、該フルオロシリコーンコポリマーが90モル%未満のフッ素化シロキサン単位を含有する場合には2～3の炭素原子を有するペルフルオロアルキル基、また該フルオロシリコーンコポリマーが7～10モル%のフッ素化シロキサン単位を含有する場合には1の炭素原子を有するペルフルオロアルキル基をも表わすことができ、x、y、及びzの値はそれぞれ0より大であり、且つこれらは、該フルオロシリコーンコポリマーが1～10モル%のアルケニル基含有シロキサン単位、少なくとも2モル%のフッ素化シロキサン単位、及び残部のジメチルシロキサン単位を含有するような値である）、

(B) 白金を含有するヒドロシリレーション触媒及びオルガノヒドロゲンケイ素架橋剤を含んでなる硬化剤、

から本質的になる硬化性混合物を含んでなる塗工組成物の塗工物を塗布する工程

(ii) その後この塗布された塗工組成物を硬化させる工程

3 前記基材が、重合体フィルム、金属箔、重合体フィルムで被覆された金属箔、紙、及び、重合体フィルムで被覆された紙より選択される、特許請求の範囲第2項記載の方法。

#### 発明の詳細な説明

##### 〔産業上の利用分野〕

本発明は、有機粘着剤及びシリコーン粘着剤のような粘着剤 (pressure sensitive adhesives) の剥離一般に関する。詳しく述べるならば、この発明は、基材に塗工してシリコーン粘着剤を保護するのに使用できる硬化性塗工組成物に関する。〔従来の技術及び発明が解決しようとする問題点〕

米国特許第2736721号、同第2814601号、同第2857356号、同第3528940号、同第3929704号、同第3983298号、同第4309520号、カナダ国特許第

711756号、及び英国特許第998232号明細書に開示されたもののようなシリコーン粘着剤は、それらの熱安定性が優れており、また接着強さが大きいことがよく知られている。これらの特性は有用なものではあるが、シリコーン粘着剤の接着強さ、すなわちタック及び/又は粘着力もまた重要な問題である。

シリコーン粘着剤が、例えば、巻き取ったテープの形をした基材上の粘着剤層の形態であろうと、自動車に接着すべき装飾装備用品もしくは人体の皮膚に接着すべき医療用品のような可剝性背面材で保護された物品上の粘着剤層の形態であろうと、あるいは可剝性背面材により2つの面を保護された移行粘着剤層の形であろうと、シリコーン粘着剤は、その意図された目的のためにそれを使用する前に隣接面から引き離されなくてはならない。

シリコーン粘着剤の上記及び公知の強力な接着強さのため、シリコーン粘着剤のための保護背面材として又はテープ基材として使われている実質上全ての材料は、粘着剤を分離又は移行させずに、且つ基材、品物、又は背面材の切れを避けるのに十分小さな力でもって、粘着剤から隣接面を取除くのを容易にするある種の表面処理を施されている。

カイル (Keil) は、米国特許第3050411号において、メチルヒドロゲンポリシロキサン、いくつかのフルオロアルキル置換シロキサン、及び硬化触媒の混合物の分散液を表面剝離剤として使用した。上記のシロキサンは、25℃における粘度が少なくとも5000cStであり、また、 $\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{Si}-(\text{CH}_2)_n\text{O}$ なる式を有する、少なくとも90モル%のフッ素化シロキサン単位（上式中のRは炭素原子数4未満のペルフルオロアルキル基である）、 $\text{R}'_n\text{SiO}_{(4-n)/2}$ なる式を有し、置換度が1.9～2.0の範囲である10モル%以下のシロキサン単位、及び、少なくとも2のケイ素結合ヒドロキシ基又は低級アルコキシ基からなるものであつた。カイルの組成物は、シリコーン粘着剤テープを簡単に剝離し、且つシリコーン粘着剤の接着強さを失わずに剝離することが分つたけれども、Rが $\text{CF}_3$ である上記の組成物は、粘着剤の溶剤溶液からその上に流延されたシリコーン粘着剤を容易には剝離させない。更に上記の組成物は、その上に流延さ

れて硬化した硬化性シリコーン粘着剤を工合よく剥離させはしない。Rが $C_6F_5$ であるか又は $CF_3$ と $C_6F_5$ の混合物である組成物は、同様の結果を与えると述べられた。

オマリー (O'Malley) は、米国特許第4039707号明細書において、シリコーン粘着剤がある種類のもの、すなわちジフェニルシロキサン単位を含有しているシリコーン粘着剤である場合、有機粘着剤と共に使用されるジメチルシロキサンに基づく標準的剥離塗工物は、剥離剤組成物としてその有機粘着剤と共に使用するのに適することに言及した。しかしながら、ジメチルシリコーンの塗工物は、ジメチルシロキサンに基づくシリコーン粘着剤を剥離させないことが知られている。

オルソン (Olson) は、米国特許第4472480号明細書において、複数のペルフルオロアルキレンオキシドの反復単位を有する不溶性ポリマーフィルムを含んでなる剥離背面材を提案した。単量体溶液のその場での重合により形成された場合、このポリマーフィルムは激しい粘着剤を有する粘着剤への移行に対する耐性があり、また非常に薄い、と述べられた。オルソンによつて例示された重合可能な単量体の中には、アクリレート性基、エポキシ基、イソシアネート基、及び加水分解可能なシラン基を持つ単量体があつた。エポキシ基を有する単量体を用いた場合、エポキシ置換されたシランはそれと共重合することができた。加水分解可能なシラン基を持った単量体を使用した場合、「線状でも又は環状でもよいシラン」はそれと共重合可能であると述べられた。

1985年12月18日付けのコシャー (Kosher) の欧州特許出願第165059号明細書は、エチレン系列の不飽和ペルフルオロポリエーテルとケイ素に結合した水素原子を有する化合物とのヒドロシリレーション反応生成物を含んでなるシリコーン粘着剤のための低エネルギー剥離ライナーを開示する。

上記のことから、シリコーン粘着剤のための完全に満足できる剥離背面材は、研究開発が求められ続けている長く続いた問題である、ということが明らかである。

シリコーン粘着剤のための剥離塗工物についての研究開発を続ける一つの理由は、粘着剤と剥離背面材とを有する物品を調製するための好ましい

方法であつて、剥離背面材上に粘着剤の溶液を流延してから当該物品をこの粘着剤層と結合させることを含む方法は、粘着剤から剥離背面材を分離するのに容認できないほどの強い剥離力を必要とする程度まで、及び／又は、シリコーン粘着剤が剥離背面材から分離された後にその接着力が容認できないほど弱くなる程度まで、剥離背面材からその後シリコーン粘着剤を剥離するのに悪影響を与えるからである。

物品上に既に形成されている粘着剤層に剥離背面材を塗布する代りにこの流延法を用いることは、例えば粘着剤移行テープを作る工程において必要である。この工程においては、一つの剥離背面材上に粘着剤を流延し、その後でこの粘着剤層に第二の剥離背面材を適用する。一つの剥離背面材から粘着剤を剥離するよりも容易にもう一方の剥離背面材から剥離することが必要ではあるけれども、大きい方の剥離力は粘着剤の凝集破壊又は剥離背面材の切れに至るほどに大きくてはならない。

この流延法を使用することは、例えば、熱硬化性の粘着剤が結合される物品が硬化工程で使用される温度に対して敏感である場合にも必要である。この場合には、粘着剤を剥離背面材上に流延して熱硬化させ、その後感熱性の物品を粘着剤層と結合させる。

本発明がなされるまでは、溶液流延された硬化性シリコーン粘着剤を、容認可能な剥離力でもつて、また剥離されたシリコーン粘着剤の接着強さを実質上変えることなく、剥離するであろう剥離塗工組成物はなかつた。

シリコーン粘着剤のための剥離塗工物についての研究開発を続けるもう一つの理由は、シリコーン粘着剤の配合の進歩である。今では、例えば、下記において説明する標準的な方法により測定された粘着力が実質的に $1200\text{g/インチ}$  ( $47\text{g/cm}$ ) を超える硬化性シリコーン粘着剤が利用可能である。もう一つの例として、医療用品のような、アミンを含有する物質に対して耐性のある最近開発されたシリコーン粘着剤は、たとえそれらが要求するのが $1000\text{g/インチ}$  ( $39\text{g/cm}$ ) よりはるかに小さい剥離力であるとしても、新しい剥離の問題を提起する。これに関しては、本願の出願人に譲渡されている、1984年10月29日提出の米国特許

出願第665796号、同第665797号、及び同第665805号、並びに1985年8月26日提出の同第780505号明細書を参照されたい。

このように、シリコン粘着剤、特に溶液流延されたシリコン粘着剤のための改良された剝離背面材、そして最も重要なことには溶液流延された熱硬化性シリコン粘着剤のための改良された剝離背面材が、粘着剤業界において必要とされている。

粘着剤のための改良された可剝性保護背面材を調製するための塗工組成物を提供することが、この発明の目的である。この発明の別の目的は、粘着剤、特に溶液流延されたシリコン粘着剤を剝離する面を調製するための塗工組成物を提供することである。

【問題点を解決するための手段及び作用効果】

これらの目的、並びに下記の開示及び特許請求の範囲を考量して明らかになるであろう他の目的は、簡単に述べるならば基材に塗布し、そして粘着剤と接触させる前に硬化させられる一定の硬化性フルオロシリコン組成物によつて達成される。

上記の硬化性フルオロシリコン組成物は、恒久的に接着され、完全に硬化した、表面エネルギーが小さくて高度の分子鎖の融通性を有する塗工物を提供するフルオロシリコンコポリマーを含んでいる。

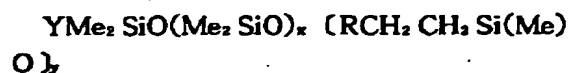
このポリマー（この明細書においては、「ポリマー」という語はコポリマーを含む意義でも使用される）は、硬化剤と混合され、そして、後ほどこれに接着される標準的に粘着性のある粘着剤を剝離するため基材上に塗工されて硬化させられる。適当に配合されたこれの一定の配合物は、溶液流延された熱硬化シリコン粘着剤を剝離するのに使用できる。当該技術の教示に鑑みて、ある場合には2モル%ほどの少量のフッ素化シロキサン単位をポリジメチルシロキサンに導入することが、硬化した際にそのポリジメチルシロキサンを、シリコン粘着剤を定着させる物質からそれを剝離する物質へと変化させるということを発見したのは思いもよらぬことであつた。

驚くべきことに、従来技術の方法及び、より多くフッ素化されたカイルのシリコン組成物を包含する従来技術の組成物が失敗したこと、すなわ

ち、溶液流延されたシリコン粘着剤を、そして溶液流延された熱硬化シリコン粘着剤を、適用可能な剝離力と接着性の最小の変更とでもつて剝離することに、この発明の組成物は成功することが分つた。

本発明は、第一の面において、本質的に下記の成分(A)及び(B)からなる硬化性混合物を含んでなる塗工組成物に関する。

(A) フルオロシリコンコポリマー。一般的に言えばこのフルオロシリコンポリマーは、水素、ヒドロキシル基、及びアルケニル基からなる群より選択された、1分子当り平均で少なくとも2のケイ素結合硬化基と、このフルオロシリコンポリマーの中のシロキサン単位の総数に基づいて少なくとも2モル%のフッ素化シロキサン単位とを含有しており、このポリマー中の残りのシロキサン単位はどれも非フッ素化シロキサン単位である。また、上記のフッ素化シロキサン単位は  $(RQ)(R')$ 、 $(Z)_b$ 、 $-SiO_{(3-a-b)/2}$  なる式を有し、上記の非フッ素化シロキサン単位は  $(R')$ 、 $(Z)_d$ 、 $-SiO_{(4-c-d)/2}$  なる式を有するものであつて、このフッ素化及び非フッ素化シロキサン単位の式において、Rは4~8の炭素原子を有するペルフルオロアルキル基を表わし、またこのRは更に、そのフルオロシリコンポリマーが90モル%未満のフッ素化シロキサン単位を含有する場合には2~3の炭素原子を有するペルフルオロアルキル基、また更に、そのフルオロシリコンポリマーが7~10モル%のフッ素化シロキサン単位を含有する場合には1の炭素原子を有するペルフルオロアルキル基を表わし、QはR基を少なくとも2の炭素原子を介してケイ素原子に結合させる二価の炭化水素基、炭化水素エーテル基、又は炭化水素チオエーテル基を表わし、R'はケイ素に結合した、脂肪族系不飽和結合のない一価の炭化水素基を表わし、Zは上記のケイ素結合硬化基を表わし、 $a=0\sim2$ 、 $b=0\sim2$ 、 $a+b=0\sim2$ 、 $c=0\sim3$ 、 $d=0\sim3$ 、 $c+d=0\sim3$  であり、詳しく言えば下式、すなわち、



を有するフルオロシリコンコポリマー（式中

のYはMe又はAを表し、Aは $\omega$ -アルケニル基を表し、Meはメチル基を表し、Rは4~8の炭素原子を有するペルフルオロアルキル基を表わし、そしてこのRは更に、該フルオロシリコーンコポリマーが90モル%未満のフッ素化シロキサン単位を含有する場合には2~3の炭素原子を有するペルフルオロアルキル基、また該フルオロシリコーンコポリマーが7~10モル%のフッ素化シロキサン単位を含有する場合には1の炭素原子を有するペルフルオロアルキル基をも表わすことができ、x、y、及びzの値はそれぞれ0より大であり、且つこれらは、該フルオロシリコーンコポリマーが1~10モル%のアルケニル基含有シロキサン単位、少なくとも2モル%のフッ素化シロキサン単位、及び残部のジメチルシロキサン単位を含有するような値である)である。

(B) 白金を含有するヒドロシリレーション触媒及びオルガノヒドロゲンケイ素架橋剤を含んでなる硬化剤。

この発明の組成物のフルオロシリコーンポリマー(成分A)は、本質的にケイ素結合硬化基とフッ素化シロキサン単位、そして任意に非フッ素化シロキサン単位からなるオルガノポリシロキサンである。

ケイ素結合硬化基は、水素原子、ヒドロキシル基、及びアルケニル基からなる群より選択される。アルケニル基の例を挙げれば、ビニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、オクテニル基、及びデセニル基である。好ましくは、アルケニル硬化基の脂肪族系不飽和結合は、末端すなわちオメガ位置にある。

フッ素化シロキサン単位とは、ケイ素原子に適当に結合したペルフルオロアルキル基を持つシロキサンポリマー単位を意味する。フッ素化シロキサン単位は、 $(RQ)(R')_a(Z)_bSiO_{(3-a-b)/2}$ なる式を有し、これの一般的な例には、 $(RQ)(R')_a-(Z)_bSiO_{1/2}$ なる式を有し、 $a+b$ の和が2である、 $(RQ)(R')_2SiO_{1/2}$ 、 $(RQ)(Z)_2SiO_{1/2}$ 、及び $(RQ)(R')(Z)SiO_{1/2}$ のように鎖末端シロキサン単位や、 $(RQ)(R')SiO_{2/2}$ 及び $(RQ)(Z)SiO_{2/2}$ なる式を有する鎖延長シロキサン単位や、 $(RQ)SiO_{3/2}$ なる式を有する鎖分岐シロキサン単位が含まれる。

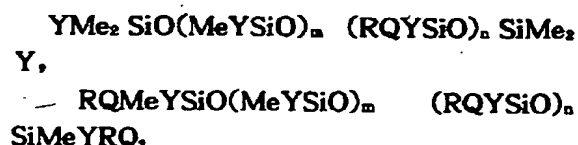
非フッ素化シロキサン単位が存在する場合、それは $(R')_c(Z)_dSiO_{(4-c-d)/2}$ なる式を有し、これの一般的な例には、 $(R')_c(Z)_dSiO_{1/2}$ なる式を有し、 $c+d$ の和が3である、 $(R')_3SiO_{1/2}$ 、 $(R')_2(Z)SiO_{1/2}$ 、 $(R')(Z)_2SiO_{1/2}$ 、及び $(Z)_3SiO_{1/2}$ のような鎖末端シロキサン単位や、 $c+d$ の和が2である上記の式を有する、 $(R')_2SiO_{2/2}$ 、 $(R')(Z)SiO_{2/2}$ 、及び $(Z)_2SiO_{2/2}$ のような鎖延長シロキサン単位や、 $c+d$ の和が1又は0である上記の式を有する、 $(R')SiO_{3/2}$ 、 $(Z)SiO_{3/2}$ 、及び $SiO_{4/2}$ のような鎖分岐シロキサン単位が含まれる。

フルオロシリコーンポリマーの粘度は数百万cStまでのどのような粘度であつてもよいとは言ふものの、このポリマーはゲル又は固体のような非流体ではないことが必要であると信じられる。従つて、上記の鎖分岐シロキサン単位が存在する場合、その存在量はほんの少量であるべきである。

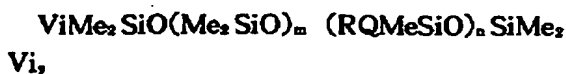
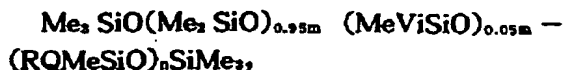
フルオロシリコーンポリマーは、 $YMe_2SiO_{1/2}$ 、 $RQMeYSiO_{1/2}$ 、 $MeYSiO_{2/2}$ 、及び $RQYSiO_{2/2}$ のシロキサン単位からなる群より選択された鎖延長シロキサン単位と鎖末端シロキサン単位とのみから構成されるのが好ましい。これらの式においては、YはMe又はAを表わし、Aは $\omega$ -アルケニル基を表わし、Meはメチル基を表わす。他の鎖末端シロキサン単位及び/又は鎖延長シロキサン単位の存在は、複数の硬化基を持つケイ素原子を含有するポリマーをもたらし得るであろうし、硬化の問題はもちろん合成の問題を提起することが考えられよう。

上記の選択されたシロキサン単位の特定の例には、 $Me_3SiO_{1/2}$ 、 $Me_2ViSiO_{1/2}$ 、 $RQMe_2SiO_{1/2}$ 、 $RQMeViSiO_{1/2}$ 、 $Me_2SiO_{2/2}$ 、 $MeViSiO_{2/2}$ 、 $RQMeSiO_{2/2}$ 、及び $RQViSiO_{2/2}$ が含まれるが、これらに限定はされない。上記の式においては、Rは例えばペルフルオロブチル基である。

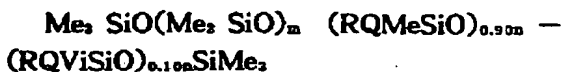
好ましいフルオロシリコーンポリマーの一般的な例には、下記のものが含まれるが、それらに限定はされない。



11

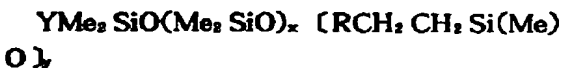


or



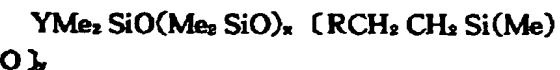
このポリマーの粘度は、自由に流動する液体の粘度からゆつくりと流動するガムの粘度までの範囲にわたり、また、 $m$ 及び $n$ の値は、0から10000まで及び更にそれ以上である。

その上に溶液流延されたシリコン粘着剤を200g/インチ(7.9g/mm)以下の力で剥離させる完全に硬化した塗工物を基材上に用意するためには、フルオロシリコンポリマーは次の式、すなわち、



で表わされる、線状構造を有し、且つ鎖中の硬化基を有するものであつて、上式中の $x$ 、 $y$ 、及び $z$ の値はそれぞれ0より大きく、またこれらの値が、そのフルオロシリコンポリマーが1~10モル%のアルケニル基含有シロキサン単位、少なくとも5モル%のフッ素化シロキサン単位、及び残部のジメチルシロキサン単位を含有するような値であるポリマーであることが好ましい。

溶液流延された熱硬化性シリコン粘着剤を200g/インチ(7.9g/mm)以下の力で剥離させる完全に硬化した塗工物を用意するためには、フルオロシリコンポリマーは次の式、すなわち、



で表わされる、線状構造を有し、且つ鎖中の硬化基を有するものであつて、上式中の $x$ 、 $y$ 、及び $z$ の値はそれぞれ0より大きく、またこれらの値は、そのフルオロシリコンポリマーが3~7モル%のビニル基含有シロキサン単位、20~50モル%のフッ素化シロキサン単位、及び残部のジメチルシロキサン単位を含有するような値であり、且つ、25℃における粘度が100~1000cStであるフル

12

オロシリコンポリマーであることが好ましい。

フルオロシリコンポリマーをこのような構造に限定するほかに、硬化性組成物に使用される硬化剤の種類と量とを、下記において述べるように限定することも必要かもしれない。

末端のY基は、剥離背面材の剥離特性を有意に変えなければ、メチル基、又はビニル基のようなアルケニル基でよい。しかしながら、末端のY基は、硬化温度が低く、硬化時間が短く、又は硬化触媒の活性が弱いといったような穏やかな硬化条件下においては、アルケニル基であることが望ましいかもしれない。

フルオロシリコンポリマー及びそのシロキサン単位についての上記の式において、Rは、2~100モル%のフッ素化シロキサン単位的全範囲にわたつて4~8の炭素原子を有するペルフルオロアルキル基を表わす。これらの組成物が、溶液流延されたシリコン粘着剤に従来技術の教示することから見て思いもよらない剥離性を与える、ということが発見された。その上、Rは更に、2モル%から90モル%未満までのフッ素化シロキサン単位的全範囲にわたつて2~3の炭素原子を有するペルフルオロアルキル基を表わすが、これは、これらの組成物もまた溶液流延されたシリコン粘着剤を思いもよらない小さな力で剥離する性能を与えるからである。更に、フッ素化シロキサン単位が7~10モル%の限られた量で使用される場合には、Rは更に、炭素原子数が1のペルフルオロアルキル基を表わす。R基は、同じものでも又は異なるものでもよく、ノルマルの構造でも又は枝分れした構造でもよい。それらの例には、 $\text{CF}_3-$ 、 $\text{C}_2\text{F}_5-$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7-$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9-$ (例えば、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}_2-$ 、 $(\text{CF}_3)_3\text{C}-$ 、及び $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_3)\text{CF}-$ )、 $\text{C}_5\text{F}_{11}-$ (例えば、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $\text{C}_6\text{F}_{13}-$ (例えば、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_4\text{CF}_2-$ )、 $\text{C}_7\text{F}_{15}-$ (例えば、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_2)_3-$ )、及び $\text{C}_8\text{F}_{17}-$ が含まれる。

この発明は、ペルフルオロオクチル基より大きいペルフルオロアルキル基を含有するポリマーについては研究されてはいないけれども、Rが $\text{C}_9\text{F}_{19}-$ 、 $\text{C}_{10}\text{F}_{21}-$ 、及びそれより大きいものでもよいことは理にかなうことであり、本発明の精神及び範囲の中に入るものである。とは言うものの、フルオロシリコンポリマー中のフッ素化シロキ

サン単位の量によつて炭素原子数1~8のペルフルオロアルキル基を含有するポリマーが優れた結果を与えること、及びより大きなペルフルオロアルキル基を使用することによつてもたらされる改良はより費用のかかるものに過ぎないであろうと

いうことは、明らかである。  
各ペルフルオロアルキル基は、一般的に言えば二価の中間基 (spacing radical) であるQによつてケイ素原子に結合される。この中間素Qは、炭素及び水素を含有しており、また任意に、それ

ぞれエーテル結合及びチオエーテル結合として存在する酸素及び／又は硫黄原子を含有する。硫黄及び酸素原子が存在する場合、それらは炭素原子とのみ結合しなければならない。  
Q基は、上に掲げた元素を含有するどのような構造のものであつてもよいが、好ましくは、それぞれはノルマル構造又は枝分れ構造を有するアルキレン基である。適当なアルキレン基の例には、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2-$ 、 $-\text{CH}_2(\text{CH}_2)\text{CHCH}_2-$ 、及び $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ が含まれ、最も好ましいアルキレン基は $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ である。

それぞれのフッ素化された基RQは、好ましくは $\text{RCH}_2\text{CH}_2-$ なる式を有する。有利には、R基は、硬化した場合にシリコーン粘着剤を望ましく剥離させるフルオロシリコーンポリマーを得るのに $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 基よりも大きくないことが必要である。従つて、この発明の硬化性組成物に使用されるべきフルオロシリコーンポリマーは、最も好ましくはRQ基の構造が $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ である、上に述べたフッ素化シロキサン単位を含有する。

フルオロシリコーンポリマー及びそのシロキサン単位についての上記の式においては、R'はケイ素に結合した一価の炭化水素基であつて、好ましくは1~6の炭素原子を有し、且つ脂肪族系の不飽和結合のないものを表わす。R'基は、希望に応じて同一のものも又は異なるものでもよい。適当なR'基の例には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基、イソオクチル基、及びデシル基のようなアルキル基や、フェニル基、トリル基、ベンジル基、 $\beta$ -フェニルエチル基、及びスチリル基のようなアリ-

ル基が含まれる。シリコーン粘着剤を最適条件で剥離させるためには、フルオロシリコーンポリマー中のR'基の少なくとも90%、好ましくは全てが、メチル基であることが必要であると信じられている。

フルオロシリコーンポリマー及びそのシロキサン単位についての上記の式においては、Zは、先に述べたように、水素、ヒドロキシル基、及びアルケニル基からなる群より選択された、ケイ素に結合した硬化基を表わし、好ましくは $\omega$ -アルケニル基である。

シロキサン単位についての上記の式においては、a, b, c、及びdの値は整数を表わし、それらの値は上述のとおりである。

線状フルオロシリコーンポリマーについてのm, n, x, y、及びzの値は、当業界においては周知の如く平均値を表わし、またこれらの値は、そのポリマーがアルケニル基を含有しているシロキサン単位及びフッ素化シロキサン単位の必要量を含有し、且つ25°Cにおける粘度が所望のものであるポリマーであるような値である。従つて、m, n, m+n, x, y, z、及びx+y+zの値は、フッ素化シロキサン単位の含有量、フッ素化された基の構造、及びポリマーの粘度によつて大きく変化する。ポリマー中のフッ素化シロキサン単位のモル%が増加するにつれ及び／又はフッ素化基の大きさが大きくなるにつれて、そのポリマーの粘度は増大する。

x, y、及びzの値は1のように小さいものでもよいけれども、x及びyの値は10000までの範囲及びそれ以上に及ぶことができ、zの値は典型的には、x+y+zの総計の百分の一から十分の二までのようなフラクションに制限される。

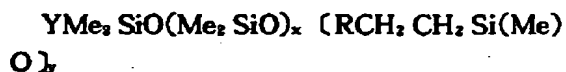
フルオロシリコーンポリマーは、当業界において開示されたいくつかの方法のいずれかによつて、又は下記において述べる方法によつて調製できる。

例えば、ヒドロキシル基を末端基とするポリマーは、ジョハンソン (Johannson) の米国特許第3002951号又はブラウン (Brown) の米国特許第3179619号の方法によつて調製することができる。有機基を末端基とするポリマーは、ピアス (Pierce) らの米国特許第2961425号の方法によつて調製できる。ジョハンソン、ブラウン、及びピ-

15

アスラに対する特許明細書は、フルオロシリコーンポリマーをどのように調製するかを示す。

下記の一般式、すなわち、



で表わされるビニル基含有コポリマー（式中の  $x$ 、 $y$ 、及び  $z$  の値はそれぞれ 0 より大きい）は、好ましくは、下記において開示する方法により調製される。

この発明の好ましいフルオロシリコーンポリマーの特定の実例、及びブラウンの好ましい方法は、下記に開示する実施例に開示される。

適当な硬化剤の有効量を用いて配合された場合、この発明のフルオロシリコーンポリマーを硬化させる、すなわち、下記において説明する試験により測定して汚れ (smear) がなく、移行がなく、摩擦落ちのない状態に変えることができる。

成分(A)についての適当な硬化剤、すなわち成分(B)は、架橋剤を含む。その例には、ケイ素結合水素硬化基と反応する脂肪族系不飽和化合物や、ケイ素結合アルケニル硬化基及び／又はケイ素結合ヒドロキシル硬化基と反応する複数のケイ素結合水素原子を有するオルガノヒドロゲンケイ素化合物が含まれるが、これらに限定はされない。更に、硬化剤は代表的には、硬化基が架橋剤と反応するのを特に高温において促進する硬化触媒を含む。

脂肪族系不飽和架橋剤の例には、複数のケイ素結合アルケニル基を持つシラン並びに環状、線状、及び樹脂状シロキサンのような有機ケイ素化合物が含まれる。

オルガノヒドロゲンケイ素架橋剤の例には、 $\text{MeHSiO}_{2/2}$  なる単位式を有するメチルヒドロゲンシクロポリシロキサンのような環状、線状、及び樹脂状シロキサンや、 $\text{Me}_2\text{SiO}(\text{MeHSiO})_i(\text{Me}_2\text{SiO})_j - \text{SiMe}_3$  及び  $\text{HMe}_2\text{SiO}(\text{MeHSiO})_i(\text{Me}_2\text{SiO})_j\text{SiMe}_2\text{H}$  なる式（式中の  $i$  及び  $j$  の値が 0 又はそれより大きい）を有する線状メチルヒドロゲンポリシロキサンや、 $(\text{HMe}_2\text{SiO})_4\text{Si}$  の如く枝分れしたシロキサンのような、複数のケイ素結合水素原子を有するどのような有機ケイ素化合物も含まれ、また、ホルブルック (Holbrook) により米国特許第3344160号明細書に開示された

16

フルオロシリコーン架橋剤や、ブリザード (Blizzard) らにより米国特許第4310678号明細書に開示された樹脂状架橋剤が含まれる。上記の特許明細書は、上記のフルオロシリコーン架橋剤及び樹脂状架橋剤の目的範囲及び合成を教示する。

公知の適当な硬化触媒の例には、有機過氧化物、白金族金属及びそれらの化合物、並びに、オクタン酸第一錫やジブチル錫ジアセテートのようなカルボン酸の錫及び鉛塩が含まれるが、それらに限定はされない。

この発明の硬化性組成物は、好ましくは、白金を含有するヒドロシリレーション触媒と、 $\text{Me}_2\text{SiO}(\text{MeHSiO})_e\text{SiMe}_3$  なる式を有し、式中の  $e$  の値が 30~70 であるメチルヒドロゲンポリシロキサンとを含んでなる硬化触媒を含む。この発明の硬化性組成物にとって特に有用な白金含有触媒は、ウィリング (Willing) により米国特許第3419593号明細書に開示された塩化白金酸-ビニルシロキサン複合体である。とは言うものの、白金含有触媒は、ケイ素結合水素原子とケイ素結合ビニル基とのヒドロシリレーション反応を触媒するのに有効である公知の物質のいずれでもよい。

この発明の組成物において使用される硬化剤の量は標準的には臨界的なものではなく、下記において述べる試験により測定されるように、組成物を完全に硬化させるのに有効な量であることだけが必要である。典型的には、有効量の硬化剤は、フルオロシリコーンポリマー中のあらゆる硬化基について 1 又はそれ以上の架橋基を提供するのに十分な量の架橋剤を含有する。硬化剤がメチルヒドロゲンポリシロキサンを含む場合には、フルオロシリコーンポリマー中のあらゆる硬化基について 1~10、好ましくは 1~4 のケイ素結合水素原子を提供するのに十分な量のそれを使用することが好ましい。

完全に硬化させることが必要である以外に、通常は、急速な硬化速度を与えるのに十分な量の硬化触媒をこの発明の硬化性組成物中において使用することが望ましい。この触媒の厳密な量は、使用される特定の触媒に左右され、また簡単には予想されない。しかしながら、塩化白金酸及びその複合体については、百万重量部のフルオロシリコーンポリマーごとに 10~500 重量部の白金を提供するのに十分な量で一般には十分である。この範



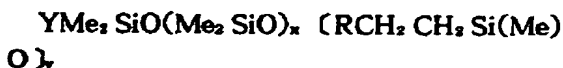
圈内では、特定のどのような硬化時間についても、必要とされる触媒の最適な量を決定するのに日常的な実験を利用できる。

この発明の硬化性組成物は、粘着剤を剥離するための塗工組成物としての硬化した組成物の用途を不利に制限することのない様々な量の任意の成分を、更に含むことができる。それらの例には、硬化組成物の基材への結合を向上させる接着促進剤や室温において触媒の活性を抑制する触媒活性抑制剤のような反応性成分、並びに、硬化性組成物の粘度を低下させる希釈剤のような非反応性成分が含まれる。

好ましい希釈剤には、クロロフルオロカーボンのようなハロゲン化溶剤、酢酸エチルのようなエステル、メチルイソブチルケトンのようなケトン、ジブチルエーテルのようなエーテルが含まれる。好ましい触媒活性抑制剤には、メチルビニルシクロシロキサンや、ジアリルマレエート及びビス(2-メトキシイソプロピル)マレエートのような不飽和アルコール及び/又は不飽和酸のエステルや、メチルブチノールのようなアセチレン系化合物や、エチニルシクロヘキセンのようなエーニン化合物(ene-yne)が含まれる。この発明の組成物の任意の抑制剤成分の別の実例として、例えば米国特許第3445420号、第4256870号、第4465818号、及び第4562096号明細書を参照されたい。

この発明の組成物は、可撓性シートのような基材に塗工してそれを粘着剤剥離基材にするのに特に有用である。従つて本発明は、もう一つの面において、基材に粘着剤を剥離する塗工物を施すための方法に関するものであつて、この方法には、(i) 本質的に下記の成分(A)及び(B)からなる硬化性混合物を含んでなる塗工組成物を基材の表面に塗工し、そして、(ii) その後、塗工された硬化性混合物を硬化させることが含まれる。成分(A)及び(B)は、次のとおりである。

(A) 下式、すなわち、



を有するフルオロシリコーンコポリマー(式中のYはMe又はAを表し、Aはω-カルケニル基を表し、Meはメチル基を表し、Rは4~8

の炭素原子を有するペルフルオロアルキル基を表わし、そしてこのRは更に、該フルオロシリコーンコポリマーが90モル%未満のフッ素化シロキサン単位を含有する場合には2~3の炭素原子を有するペルフルオロアルキル基、また該フルオロシリコーンコポリマーが7~10モル%のフッ素化シロキサン単位を含有する場合には1の炭素原子を有するペルフルオロアルキル基をも表わすことができ、x、y、及びzの値はそれぞれ0より大であり、且つこれらは、該フルオロシリコーンコポリマーが1~10モル%のアルケニル基含有シロキサン単位、少なくとも2モル%のフッ素化シロキサン単位、及び残部のジメチルシロキサン単位を含有するような値である)である。

(B) 白金を含有するヒドロシリレーション触媒及びオルガノヒドロゲンケイ素架橋剤を含んでなる硬化剤。

この発明の方法においては、好ましい態様を含めて、先に述べたこの発明の硬化性組成物を基材に塗布してその上で硬化させる。硬化した塗工物は、その塗工物から粘着剤を取去るのに必要とする力よりも強い力で基材と結合する。硬化した塗工物の露出面は、シリコーン粘着剤のような標準的な粘着剤接着剤を受け止めるのに利用することができ、また、下記において述べるカイル(Keil)の方法で測定して、ステンレス鋼から粘着剤を剥離する力より小さい、好ましくはその力の80%以下の力でもつて、且つ、一定の組成物にあつては400g/インチ(154.4N/m)以下の力でもつて、粘着剤の接着強さを25%より大きくは低下させずに、その粘着剤を剥離することが可能である。

どのような固体の基材もこの発明の方法により塗工することができるけれども、基材は、代表的には、基材と接触させられている粘着剤からはがされる可撓性シート材料である。これとは別に、基材は非可撓性基材でもよく、この基材には粘着剤を有する物品が接着されて、これはその後取去られる。

基材は、構成については、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリアクリレート、及びポリシロキサンのような合成重合物質や、紙、厚紙、及び木材のようなセル

19

ロース系材料や、アルミニウム、鋼、銅、及び銀のような金属材料や、ガラス、タイル、セラミックス、及び磁器のようなケイ酸質材料の如く、適当するどのような物質でもよい。

基材は、形態について代表的には、重合体フィルム、金属箔、重合体フィルムで被覆された金属箔、紙、及び、重合体フィルムで被覆された紙のような、可撓性の形態を有する。しかしながら、先に記したように、基材は金属又はガラス板のような非可撓性の物質でもよい。

硬化性組成物は、はけ塗り、展開、吹付け、ロール塗り、グラビア、キスロール、エアナイフ、又はドクターブレードによるような、適当するどのようなやり方でも適用することができる。

塗工組成物は、一度適用されると、代表的には硬化反応を促進する熱を利用して硬化させられる。適用された塗工物中に存在し得る溶剤はいずれも、塗工物が完全に硬化する前にその塗工物から取除くべきである。

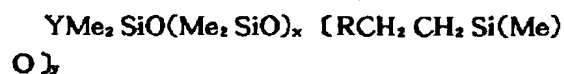
結果として得られる塗工された基材は、これと接着して接触をしている粘着剤を剝離する。粘着剤は、溶液の形で塗工基材に適用することができる。溶剤はその溶液から除去される。これとは別に、最初に粘着剤より揮発分を取除いてから、塗工されている基材にその粘着剤を接触させることができる。

好ましき態様では、この発明の方法は、可撓性の剝離背面材を塗工するのに用いられ、その後塗工物を硬化させてその上に粘着剤の溶液を流延する。粘着剤は、アクリル系粘着剤及びゴム系粘着剤のような有機粘着剤、並びに、先に記した参考文献に開示されているもののようなシリコーン粘着剤の如く、今日当該技術において使用されている公知の粘着剤のいずれでもよい。上述の、本発明の硬化性組成物はいずれも、ステンレス鋼からその粘着剤を剝離する力の80%以下の力でこれらの流延された粘着剤を剝離する。

しかしながら、未硬化の、溶液流延されたシリコーン粘着剤を200g/インチ (7.9g/mm) 以下の力で剝離すること、又は、熱硬化した溶液流延されたシリコーン粘着剤を400g/インチ (15.7g/mm) 以下の力で剝離することが要望される場合には、硬化性組成物は、次のものに限定することが必要であると思われる。その硬化性組成物とは、

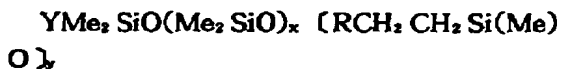
20

フルオロシリコーンポリマーが、先に記した下記の式を有するポリマーであつて、



この式において、x、y、及びzの値はそれぞれ0より大きく、且つこれらの値が、そのフルオロシリコーンポリマーが1~10モル%のアルケニル基含有シロキサン単位、少なくとも2モル%のフッ素化シロキサン単位、そして残部のジメチルシロキサン単位を含有するような値であるポリマーであり、また硬化剤が、白金を含有するヒドロシリレーション (hydrosilylation) 触媒と、 $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{MeHSiO})_e\text{SiMe}_2$ なる式を有し、この式中のeの値が30~70であるメチルヒドロゲンポリシロキサンとの混合物を含んでなる硬化剤である組成物である。

溶液流延され、熱硬化したシリコーン粘着剤を200g/インチ (7.9g/mm) 以下の力で剝離することが要求される場合には、硬化性組成物は、次のものに限定することが必要と思われる。その硬化性組成物とは、フルオロシリコーンポリマーが先に記した下記の式を有するポリマーであつて、



この式において、x、y、及びzの値はそれぞれ0より大きく、且つこれらの値は、そのフルオロシリコーンポリマーが3~7モル%のアルケニル基含有シロキサン単位、20~50モル%のフッ素化シロキサン単位を含有するような値であつて、25℃における粘度が100~1000cStであるフルオロシリコーンポリマーであり、また硬化剤が、白金を含有するヒドロシリレーション触媒と、 $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{MeHSiO})_e\text{SiMe}_2$ なる式を有し、この式中のeの値が30~70であるメチルヒドロゲンポリシロキサンを含んでなる硬化剤である組成物である。

熱硬化した溶液流延されたシリコーン粘着剤を上記の剝離力で剝離することが保証されないならば、それはこの発明の限定された組成物を用いれば簡単に可能となる。硬化性剝離剤の塗工は、溶液流延されて熱硬化したシリコーン粘着剤と接触させられるべき基材の全表面を実質的に塗工する

のに十分厚い層で、且つ十分均一にして、その基材に適用することが必要である。この塗工の仕方は、塗工組成物により容易に濡らされる、堅くて滑らかな基材のようないくつかの基材にとつては比較的容易であるが、基材が多孔質であり、及び／又は面が粗く、及び／又はこの組成物により濡らされるのに抵抗する場合には、一層の注意を必要とする。

この発明の方法では、可撓性基材の 1 連 (279 ml) 当り少なくとも 0.1 ポンド (0.0454 kg)、好ましくは 1 連当り少なくとも 0.3 ポンド (0.136 kg)、最も好ましくは 1 連当り 0.5~1.0 ポンド (0.227~0.454 kg) の重量を有する硬化組成物の層を供給するように、基材を均一に塗工するのが好ましい。ここで、1 連は 3000 平方フィート (279 ml) の塗工面と等しい。重量のもつと大きい塗工物を使用することは可能ではあるが、そうすることに利点はなく、また少なくとも経費の観点からは望ましくない。

この発明の硬化性組成物は、粘着剤、特にシリコーン粘着剤を保護する可撓性剥離背面材のために使用するために創案された。

粘着剤は、例えば支持材に移行されるべき独立層でよい。粘着剤と基材を含むタイプの積層品においては、その製品は典型的には、その製品がロールの形をしている場合には粘着剤と接触している隣りのひと巻きのような第二の剥離層を、あるいはその製品がシートの形をしている場合には独立した剥離背面材を、更に含んでなる。いずれにしても、積層品は別々にはがれる性質を有し、それによつて剥離層の一つが他方の剥離層よりも容易に粘着剤からはがされる。この発明の組成物と方法は、剥離力の異なる塗工組成物を使用することによつて異なる剥離力を利用することができるため、この種の積層製品を調製するのに特に有用である。更に、粘着剤が一つの塗工基材上に溶液流延されて、溶剤をなくし且つ任意に硬化された後に、同様に塗工されたもう一つの基材と接着して接触させられる場合は、任意の一つの塗工組成物を用いて異なる剥離力を本質的に得ることができる。もちろんのことながら、異なる剥離力を提供するのにこれらの二つの方法の組合せを利用することもできる。

粘着剤は、例えば、支持材に最終的に接着され

るべき物品に恒久的に付着させることができる。それらの例には、アンギナの痛みを抑制するニトログリセリンパッチや動揺病を抑制するジメンヒドリネートパッチのような経皮性薬物供給用品、及び造孔器具のような医療用品や、例えば自動車に適用される装飾紋章や保護ストリップのような装備用品や、計器盤の型板やラベルのようなデカルコマニアが含まれるが、それらに限定はされない。先に記したように、これらの製品は、剥離背面材に粘着剤を適用し、その後粘着剤に当該物品を恒久的に付着させて、あるいはその逆にして、調製することができる。

この発明の組成物及び方法は、一部分はフルオロシリコーンコポリマーに基づいている。当該技術においては多くのフルオロシリコーンコポリマーが開示されてはいるが、この発明のアルケニル基を含有しているコポリマーはその中には見られない。

これらのコポリマーは、次の述べる工程 (I) ~ (III) を含む方法によつて調製することができる。それらの工程とは、すなわち、(I) (RQ) (R')<sub>f</sub>SiX<sub>g-a-n</sub>なる式を有する 1 又は 2 以上のフッ素化シランと R'<sub>g</sub>SiX<sub>g-p</sub>なる式を有する 1 又は 2 以上の非フッ素化シランとを含んでなる混合物を加水分解する工程 (ここで、上記のフッ素化シラン及び非フッ素化シランの式においては、R は 1~8 の炭素原子を有するペルフルオロアルキル基を表わし、Q は少なくとも 2 の炭素原子を介して R 基をケイ素原子に結合させる二価の炭化水素基、炭化水素エーテル基、又は炭化水素チオエーテル基を表わし、R' は一価の炭化水素基及び水素原子からなる群より選択されたケイ素結合基を表わし、f の値は 0, 1, 又は 2, g の値は 0, 1, 2, 又は 3 であり、X はケイ素と結合した加水分解可能基を表わす)、(II) 工程 (I) で得られた加水分解混合物を、平均単位式が R'<sub>h</sub>SiO<sub>(4-h)/2</sub>であり、この式において R' は先に記した意味を有し、h が 1~3 の平均値を有するオルガノポリシロキサンと混合する工程、そして、(III) 工程 (II) の混合物を、所望のフルオロシリコーンポリマーを形成するのに十分な期間、有効量のシロキサン平衡触媒と接触させる工程である。

この方法の工程 (I) では、フッ素化シランと

23

非フッ素化シランとの混合物の共加水分解物を最初に調製する。これのポリジメチルシロキサンとの相溶性は、フッ素化シランのみの加水分解物のそれよりも大きい。90%ほどのフッ素化シロキサン単位を有する共加水分解物が、この改善されたポリジメチルシロキサンとの相溶性を有する、ということが分つた。しかしながら、調製されるべきポリマーの組成とシランの相溶性とに基づき、可能な限り多くの非フッ素化シランを加水分解中に組入れることが望ましい。従つて、50モル%までのフッ素化シロキサン単位を含有するこの発明のフルオロシリコーンポリマーを調製するためには、1の非フッ素化シロキサン単位ごとに2までのフッ素化シロキサン単位を有する共加水分解物を調製して、それからこの方法の第二工程において、この共加水分解物にいずれかの追加の非フッ素化シロキサン単位を導入することが好ましい。

工程(I)で混合そして共加水分解されるシランは、1分子につき少なくとも1の加水分解可能基(X)を有する。加水分解可能基は好ましくは塩素原子であるが、それらは他のどのようなハロゲン原子でもよく、メトキシ基もしくはエトキシ基のようなアルコキシ基、アセトキシ基のようなアシルオキシ基、又は、アミノ基もしくはイミノ基、すなわちNH<sub>2</sub>もしくはNHでよいと信じられる。適当するフッ素化シランの例には、RQ(Me)-SiCl<sub>2</sub>, RQ(Vi) SiCl<sub>2</sub>, RQ(Me)<sub>2</sub> SiCl、及び RQ(Me)-(Vi) SiCl のような、RQMeYSiX及びRQYSiX<sub>2</sub>が含まれる。適当する非フッ素化シロキサン単位の例には、Me<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>, MeViSiCl<sub>2</sub>, Vi(Me)<sub>2</sub> SiCl、及び Me<sub>2</sub>SiClのような、YMe<sub>2</sub>SiX及びMeYSiX<sub>2</sub>が含まれる。

シランは、好ましくはジアルキルエーテルのような水に不溶性の溶剤に溶解させ、その結果得られた溶液を水に勢いよく攪拌しながら加える。ハロシランを使用しない場合には、塩酸のような鉱酸で水を酸性にするのが好ましい。

結果として得られた加水分解物は、その後溶剤を全てなくし、そして、R<sub>i</sub>SiO<sub>(4-i)/2</sub>なる式を有するオルガノポリシロキサンと混合する。このオルガノポリシロキサンの例には、(Me<sub>2</sub>SiO)<sub>i</sub>及び(MeASiO)<sub>i</sub>なる式を有する環状シロキサンであつて、式中のiの値が少なくとも3である、

24

[(Me)<sub>2</sub>SiO]<sub>j-10</sub>及び[(Me)(Vi)SiO]<sub>k-10</sub>のような環状シロキサン、並びに、YMe<sub>2</sub>SiO(Me<sub>2</sub>SiO)<sub>j-1</sub>-(MeViSiO)<sub>k</sub>SiMe<sub>2</sub>Yなる式を有する線状シロキサンであつて、式中のj及びkの値が0又はそれよりも大きい、Me<sub>2</sub>SiO(Me<sub>2</sub>SiO)<sub>0-10</sub>(MeViSiO)<sub>0-10</sub>SiMe<sub>2</sub>及びViMe<sub>2</sub>SiO(Me<sub>2</sub>SiO)<sub>0-10</sub>(MeViSiO)<sub>0-10</sub>SiMe<sub>2</sub>Viのような線状シロキサンが含まれる。

加水分解物とオルガノポリシロキサンとの混合物は、硫酸で処理した白土もしくはイオン交換樹脂、フルオロアルカンスルホン酸、ペルフルオロアルカンスルホン酸、又は、塩酸もしくは硫酸のような鉱酸の如き酸触媒、あるいは、アルカリ金属水酸化物、アルカリ金属シラノレート、水酸化テトラアルキルアンモニウムもしくはホスホニウム、又はテトラアルキルアンモニウムもしくはホスホニウムシラノレートの如き塩基触媒のようなシロキサン平衡触媒と接触させられる。反応が起こるのに十分な時間が許容される場合にはコポリマーの生成は室温で起こるので、酸と接触する混合物の温度は臨界的ではない。しかしながら、反応混合物を例えば100~200°Cに加熱することによつて、この反応を促進することが好ましい。

反応混合物の粘度がそれ以上変化しないことにより示されるように、フルオロシリコーンポリマーが生成した後に、触媒は好ましくは、例えば中和によつて失活されるけれども、この工程はなくてはならないものではない。フルオロシリコーンポリマーをこの発明の硬化性組成物において使用する前に、そのフルオロシリコーンポリマーから揮発性物質を除去することも望ましいことだが、これもまた行なわなくてはならないことではない。

下記の実施例は、本発明をいかに実施するかを更に教示するために開示するものであつて、本発明を限定するものとみなすべきではない。本発明は、正確には特許請求の範囲によつて記述される。

#### 【実施例】

ここで使用する部及び百分率は、別段の注記がない限り全て重量によるものである。Me及びViはそれぞれメチル基及びビニル基を表わす。温度の単位は°Cである。粘度は25°Cにおけるものである。

接着剤剝離塗工物の硬化の状態は、摩擦落ち試験、移行試験、及び汚れ試験により測定した。

汚れは、塗工物を指で軽くこすつてその塗工物が曇る様子について観測して測定した。曇りの量を見積つて、なし、微小、小、中、又は大として評価した。完全に硬化した塗工物は曇りを示さず、従つて汚れがない。

摩擦落ちは、塗工物をインデックスフィンガーチップで勢よくこすり、紙から塗工物を取除く試験をして測定した。摩擦落ちの量を見積つて、なし、微小、小、中、又は大として評価した。完全に硬化した塗料では摩擦落ちはない。

移行は、塗工物の上に、スコッチ (Scotch) 商標の610番の透明テープのストリップを粘着剤の付いている面を上記の塗工物と接触させて置き、そして、このストリップを指で5~20回こすつて塗工物に付着させて測定した。その後ストリップを取除き、折り曲げてその粘着剤を有する面どうしをくっつけ、そしてゆつくりと引き離した。その時、力の違いを、折り重ねられた暴露されていないストリップを引き離すのに必要な力に関連づけて見積り、なし、微小、小、中、又は大として評価した。完全に硬化した塗工物では力の違いは見られず、従つて移行はない。

剝離面から取去られた粘着剤のその後の粘着力を、清浄なステンレス鋼の板にその粘着剤を適用してそれよりテープを取去るのに必要な力を測ることによつて測定した。

粘着剤の粘着力は、剝離面に一度も適用されていない粘着剤を清浄なステンレス鋼の板に適用してそれよりテープを取去るのに必要とする力を測ることによつて測定した。

次に掲げる粘着剤が、下記の例において言及されている。

粘着剤1—ダウコーニングコーポレーションよりダウコーニング (DOW CORNING) (商標) 355粘着剤として入手可能な非硬化シリコン粘着剤。

粘着剤2—ダウコーニングコーポレーションよりダウコーニングX7-3355粘着剤として入手可能な非硬化シリコン粘着剤。

粘着剤3—ダウコーニングコーポレーションよりダウコーニングQ2-7330粘着剤として入手可能な非硬化シリコン粘着剤。

粘着剤4—2ミル (0.0508mm) のポリエステルフィルム上に粘着剤3を適用し硬化させて調製したシリコン粘着剤テープ。

粘着剤5—ダウコーニングコーポレーションよりダウコーニングX7-2920粘着剤として入手可能な、耐アミン性非硬化シリコン粘着剤。

粘着剤6—ジェネラルエレクトリック社 (General Electric Company) より入手可能なGE(商標) 590粘着剤をポリイミドフィルムに適用し硬化させて調製したシリコン粘着剤テープ。

粘着剤7—1ミル (0.0254mm) のポリイミドフィルム上に粘着剤3を適用し硬化させて調製したシリコン粘着剤テープ。

#### 例 1A~9I

これらの例においては、フルオロシリコンポリマーを合成する方法、いくつかのフルオロシリコンポリマー、いくつかの硬化性組成物、基材と塗工してシリコン粘着剤のための剝離ライナーを調製する方法、及び積層品を含めて、本発明を説明する。例1AではポリマーAと組成物1を使用し、例2BではポリマーBと組成物2を使用する。その他の例においてもこれと同様である。

510.1部のヘプタンと、123.4部の $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$ と、517.7部の $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)(\text{CH}_3)\text{SiCl}_2$ との混合物を、かき混ぜられている1348.5部の水にゆつくり加えた。55度に至る発熱量が結果として生じた。この結果得られた加水分解混合物を45分間かき混ぜ、その後、結果として二相系が生じるまで静置した。水性相を分離して捨てた。有機相を1000部の10%NaCl水溶液で一度洗浄し、そしてその後では、有機相はリトマス紙に対し中性であることが分つた。次に、150mmHgの圧力及び40~55℃で有機相からヘプタンを取除き、残留物を最高真空度で80℃に加熱してその他の揮発性物質をなくした。501gの残留物は、60モルの $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)(\text{CH}_3)\text{SiO}_{2/2}$ シロキサン単位と40モルの $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$ シロキサン単位とのコポリマーであつた。この共加水分解物を、いくつかのフルオロシリコンポリマーを調製するのに次のように使用した。

294.62部の上記の60/40共加水分解物、91.27部の $[(\text{Me}_2)\text{SiO}]_4$ 、11.88部の $[(\text{Me})(\text{Vi})\text{SiO}]_5$ 、2.23部の $\text{Me}_2\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_{10}\text{SiMe}_3$ 、及

び0.4部の $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 触媒の混合物を70℃で5時間加熱し、それからこれを冷却し、4部の $\text{NaHCO}_3$ 及び5部のケイソウ土と混合し、そして加圧濾過した。濾液は、150℃、2mmHgで15分間揮発性物質の除去を行なった。このフルオロシリコーンポリマー（第1表、ポリマーA）は、粘度が521cStであり、38.6モル%のフッ素化シロキサン単位と鎖中ビニル基のある4.4モル%のシロキサン単位とを有するポリマーであつた。

第1表に掲げられたフルオロシリコーンポリマーB～Iも、適当量の上記のシロキサン反応原系を使用することを除き、同様のやり方で調製された。

トリメチルシロキサン単位、ジメチルシロキサン単位、及び4モル%のメチルビニルシロキサン単位を含有する対照ポリマーを、適当なシクロシロキサンと先に記したドデカシロキサンとのKOHで触媒された平衡反応によつて調製した。

この発明の硬化性塗工組成物はそれぞれ、第1表に掲載した各ポリマー5部を、95部のトリクロロトリフロオロエタン、ジビニルテトラメチルジシロキサンと $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ との複合体0.1部、及び、必要量のケイ素結合水素原子を供給するのに十分な量の $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{MeHSiO})_{50}\text{SiMe}_3$ と混合して調製した。これらの組成物1～9を第2表に要約して示す。

これらの硬化性組成物のそれぞれを#8のメイヤーロッド（Mayer Rod）を用いて2ミル（0.0508mm）のポリエステルフィルム上に塗工し、この塗工フィルムを140℃で30～60秒間加熱して塗工物を硬化させた。その後、先に記した粘着剤1, 2, 3, 5の溶液を、硬化した塗工物の上に、また未塗工のフィルムの試料上に、乾燥した粘着剤の厚みを1.5ミル（0.0381mm）とするのに十分な厚さでバードバー（Bird Bar）を用いて流延した。粘着剤1, 2, 5を15分間乾燥させ、それからこの粘着剤に4.5ポンド（2.04kg）ローラーを使用して1ミル（0.0254mm）のポリエステルフィルムを積層した。粘着剤3は、163℃で5分間追加の熱硬化工程にかけ、それからこの粘着剤にポリエステルフィルムを積層した。粘着剤4はテープのまま適用した。対照組成物を同様に塗工して硬化させた。

積層品は、それを1×6インチ（25.4×152.4

mm）のストリップに切り取り、カイル試験機（Keil Tester）を使用して12インチ/分（304.8mm/分）の速度でその積層品を引き離して剥離力を測定した。第2表に記載した値は、試料ごとに1回の引き張りを行なう間に採取された測定値5つの平均である。カイル試験機は、TAPPI、第43巻第8号、第164A及び165A頁（1960年8月）に記載されている。

これらの例は、10～50モル%のフッ素化シロキサン単位を有するこの発明の組成物は、剥離された粘着剤の粘着力をほとんど又は少しも喪失させずに、溶液流延されたシリコーン粘着剤を容易に剥離させる、ということを示す。その上、30～50モル%のフッ素化シロキサン単位を含有するこの発明の組成物は、その上に硬化性シリコーン粘着剤を溶液流延しそして熱硬化させた後、その粘着剤を400g/インチ（15.7g/mm）未満の力で剥離させる。

もちろんのことながら、この2ミル（0.0508mm）のポリエステルフィルムを装備用品、経皮性薬物供給パッチ、又は第二の剥離層で置き換えて、この発明のその他の積層品を製造することができることは、粘着剤の積層品に携わる当業者には明らかであろう。

第 1 表

ポリマー	粘度 (cSt)	重合度	ポリマー組成 (モル%)	
			RQ(Me)SiO	Vi(Me)SiO
A	521	329	38.6	4.4
B	176	86	30.0	5.2
C	660	426	49.8	6.9
D	2160	1017	31.0	2.9
E	365	162	29.5	3.3
F	870	438	47.4	8.8
G	145	742	53.4	5.5
H	6400	825	10.3	4.7
I	349	148	10.3	4.6
対照	—	—	0	4.1

第 2 表

組成物	コポリマー	SiH/SiVi	剥離力(g/インチ)*				
			粘着剤 1	粘着剤 2	粘着剤 3	粘着剤 4	粘着剤 5
1	A	4.00	5 (0.20)	5 (0.20)	56 (2.2)	5 (0.20)	17 (0.67)
2	B	4.00	5 (0.20)	16 (0.63)	292 (11.5)	72 (2.8)	5 (0.20)
3	C	2.50	5 (0.20)	26 (1.0)	222 (8.74)	90 (3.5)	5 (0.20)
4	D	3.25	5 (0.20)	126 (4.96)	270 (10.6)	48 (1.9)	5 (0.20)
5	E	3.25	5 (0.20)	6 (0.24)	202 (7.95)	16 (0.63)	5 (0.20)
6	F	3.25	21 (0.83)	40 (1.6)	402 (15.8)	110 (4.33)	5 (0.20)
7	G	3.25	5 (0.20)	20 (0.79)	158 (6.22)	50 (2.0)	5 (0.20)
8	H	3.25	5 (0.20)	24 (0.94)	542 (21.3)	158 (6.22)	5 (0.20)
9	I	3.25	5 (0.20)	16 (0.63)	564 (22.2)	140 (5.51)	5 (0.20)
対照	—	—	600 (23.6)	278 (10.9)	990 (39.0)	484 (19.1)	660 (26.0)
なし	—	—	1024 (40.31)	362 (14.3)	914 (36.0)	1288 (50.71)	1230 (48.43)

組成物	その後の粘着力(g/インチ)*				
	粘着剤 1	粘着剤 2	粘着剤 3	粘着剤 4	粘着剤 5
1	946 (37.2)	324 (12.8)	746 (29.4)	618 (24.3)	870 (34.3)
2	1114 (43.86)	258 (10.2)	780 (30.7)	988 (38.9)	1228 (48.35)
3	1110 (43.70)	298 (11.7)	798 (31.4)	1022 (40.24)	1016 (40.00)
4	742 (29.2)	258 (10.2)	676 (26.6)	942 (37.1)	660 (26.0)
5	1060 (41.73)	274 (10.8)	688 (27.1)	938 (36.9)	806 (31.7)
6	1126 (44.33)	312 (12.3)	674 (26.5)	1016 (40.00)	1226 (48.27)
7	1134 (44.65)	284 (11.2)	828 (32.6)	844 (33.2)	822 (32.4)
8	1152 (45.35)	310 (12.2)	722 (28.4)	1010 (39.76)	1112 (43.78)
9	1268 (49.92)	308 (12.1)	722 (28.4)	976 (38.4)	1012 (39.84)
対照	876 (34.5)	292 (11.5)	630 (24.8)	836 (32.9)	1024 (40.3)
なし	—	—	—	—	—

\* 剥離力、その後の粘着力の欄の( )内の数値は、その上の数値(g/インチ)をg/mmの単位に換算したものである。

#### 例 10J~18R

これらの例は、鎖中及びポリマー末端にビニル硬化基を有し、またケイ素と結合したC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>基、C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>基、又はC<sub>6</sub>F<sub>17</sub>基を有するフルオロシリコンポリマーの調製と、これらのポリマーを硬化性組成物の調製に使用することと、これらの組成物を基材に塗工してシリコン粘着剤を剥離するのに利用することを説明する。例10JではポリマーJと組成物10を使用し、例11KではポリマーKと組成物11を使用する。その他の例においてもこれと同様である。

30モル部のC<sub>6</sub>F<sub>17</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(Me)Cl<sub>2</sub>、65モル部のMe<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>、及び5モル部のMeViSiCl<sub>2</sub>を、等容量のジエチルエーテルに溶解し、その結果得られた溶液をほぼ40℃の温度で急速にかき混ぜられている水に徐々に加えた。有機相を分離し、洗浄して中性にし、そして蒸留によりエーテルを去除した。残留物を、ビニルジメチルシロキサンで末端を封鎖されたノナジメチルシロキサン0.6モル部、及び、シロキサンの重量に基づいて2重量

25 %のスルホン酸機能イオン交換触媒と混合し、この混合物を115℃で4時間、そして80℃で16時間窒素バージ下で加熱して水を除去した。その結果得られたフルオロシリコンコポリマー（第3表、ポリマーJ）をその後濾過し、そして210℃、5 mmHgで揮発性物質を除去した。

第3表に掲げられたフルオロシリコンポリマーK~Rもまた、適当量及び種類のシロキサン反応原系を使用することを除いて同様のやり方で調製された。

35 フルオロシリコンポリマーJ~Rのそれぞれを4.75部ずつ、0.24部のメチルヒドロゲンポリシロキサン、0.09部の触媒、及び94.92部のトリフルオロトリクロロエタンと混合して、9種類のこの発明の塗工組成物を調製した。上に述べた例において記したように、これらの塗工組成物を2ミル(0.0508mm)のポリエステルフィルム上に塗工し、塗工物を硬化させ、硬化した塗工物にシリコン粘着剤を上塗りし、そして、このシリコン粘着剤にポリエステルフィルムを積層した。同様



に、剥離力及びその後の粘着力の試験をこれらの積層品について行なった。結果を第4表に要約して示す。比較組成物は、ミネソタ、ミネアポリス\*

\*の3M社 (3M Company) より商業的に入手可能な剥離ライナーであるスコッチパック (Scotch pac) (商標) であった。

第 3 表

ポリマ ー	R	ポリマー組成(モル%)				粘度 (cSt)
		(RCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) (Me)SiO	Me <sub>2</sub> SiO	MeViSiO	ViMe <sub>2</sub> SiO	
J	C <sub>6</sub> F <sub>17</sub>	29.2	65.5	4.7	0.6	650
K	C <sub>6</sub> F <sub>17</sub>	19.4	75.2	4.8	0.6	742
L	C <sub>6</sub> F <sub>17</sub>	9.7	84.9	4.7	0.7	433
M	C <sub>6</sub> F <sub>13</sub>	29.1	65.4	4.9	0.6	851
N	C <sub>6</sub> F <sub>13</sub>	19.4	75.2	4.8	0.6	521
O	C <sub>6</sub> F <sub>13</sub>	9.7	84.9	4.8	0.6	371
P	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub>	29.2	65.4	4.8	0.6	184
Q	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub>	19.3	75.2	4.8	0.7	126
R	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub>	9.7	84.9	4.8	0.6	140

第 4 表

組成物	ポリ マー	剥離力(g/インチ)*				その後の粘着力(g/インチ)*			
		粘着剤1	粘着剤3	粘着剤7	粘着剤6	粘着剤1	粘着剤3	粘着剤7	粘着剤6
10	J	5 (0.20)	190 (7.48)	100 (3.94)	32 (1.3)	1102 (43.39)	908 (35.7)	462 (18.2)	610 (24.0)
11	K	5 (0.20)	130 (5.11)	108 (4.25)	32 (1.3)	970 (38.2)	850 (33.5)	496 (19.5)	612 (24.1)
12	L	5 (0.20)	144 (5.67)	80 (3.1)	64 (2.5)	934 (36.8)	856 (33.7)	464 (18.3)	680 (26.8)
13	M	42 (1.7)	162 (6.38)	116 (4.57)	106 (4.17)	1012 (39.84)	902 (35.5)	458 (18.0)	634 (25.0)
14	N	64 (2.5)	166 (6.54)	116 (4.57)	134 (5.28)	824 (32.4)	836 (32.9)	466 (18.3)	640 (25.2)
15	O	118 (4.65)	290 (11.4)	136 (5.35)	158 (6.22)	998 (39.3)	828 (32.6)	438 (17.2)	636 (25.0)
16	P	80 (3.1)	238 (9.37)	82 (3.2)	90 (3.54)	982 (38.7)	820 (32.3)	454 (17.9)	674 (26.5)
17	Q	5 (0.20)	184 (7.24)	72 (2.8)	100 (3.94)	1016 (40.00)	826 (32.5)	432 (17.0)	654 (25.7)
18	R	5 (0.20)	192 (7.56)	138 (5.43)	218 (8.58)	1058 (41.65)	858 (33.8)	466 (18.3)	646 (25.4)
なし	—	928 (36.5)	914 (36.0)	450 (17.7)	618 (24.3)	1040 (40.94)	—	388 (15.3)	640 (25.2)
比較組成物	—	8 (0.31)	428 (16.9)	5 (0.20)	10 (0.93)	846 (33.3)	758 (29.8)	446 (17.6)	606 (23.9)

\* 剥離力、その後の粘着力の欄の( )内の数値は、その上の数値(g/インチ)をg/mmの単位に換算したものである。

例 19, 20

トリフルオロプロピルメチルシクロトリシロキ

サン、ジメチルシクロテトラシロキサン、メチル  
ビニルシクロペンタシロキサン、及びメチル基を

35

末端基とするジメチルノナシロキサンの混合物を、シロキサンの重量に基づいて2重量%の $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ の存在下において75°Cで5時間加熱して、トリフルオロプロピルメチルシロキサン単位の含有量がそれぞれ10モル%、20モル%、及び30モル%であり、且つ10モル%のビニルメチルシロキサン単位を含有するフルオロシリコーンポリマーを調製した。その後、反応生成物を、 $\text{NaHCO}_3$ で中和し、濾過し、そして150°C及び圧力2mmHgで揮発性物質を除去した。

$\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ の代りにKOHを使用したことを除いて、同じように、7.5モル%のトリフルオロプロピルメチルシロキサン単位と1モル%のビニルメチルシロキサン単位を含有するフルオロシリコーンポリマーを調製した。

ノナシロキサンがメチル基を末端基とするものではなくビニル基を末端基とするものであったこと、及びビニルメチルシクロペンタシロキサンを省いたことを除いて、同じように、80モル%のトリフルオロプロピルメチルシロキサン単位とビニル

36

\*ルメチルジメチルシロキサン末端単位を含有するフルオロシリコーンポリマーを調製した。

公知のやり方で、KOHの存在下でトリフルオロプロピルメチルシクロトリシロキサンを加熱して、100モル%のトリフルオロプロピルメチルシロキサン単位を含有し、粘度が49400cStであるヒドロキシル基を末端基とするフルオロシリコーンポリマーを調製した。

これらのポリマーのそれぞれを5部ずつ、トリクロロトリフルオロエタン95部、ジビニルテトラメチルジシロキサンと $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ との複合物0.1部、及び0.25部の $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{MeHSiO})_6\text{SiMe}_3$ と混合して、6種類の硬化性塗工組成物を調製した。先に述べたように、これらの組成物をポリエステルフィルム上に塗工し、硬化させ、粘着剤を塗工し、そして粘着剤の剥離についての試験を行なった。第5表に要約されているこれらの実験の結果は、約7~10モル%のトリフルオロプロピル基を含有する組成物が予期せざる小さな力でシリコーン粘着剤を剥離させることを示す。

第 5 表

末端機	ポリマー組成(モル%)			剥離力(g/インチ)****		
	$\text{Me}_3\text{SiO}$	(Me) ( $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$ )SiO	(MeViSiO)	粘着剤 1	粘着剤 2	粘着剤 5
Me*	91.5	7.5	1	49 (1.9)	84 (3.3)	8 (0.31)
Me**	80	10	10	7 (0.28)	162 (6.38)	126 (4.96)
Me	70	20	10	942 (37.1)	432 (17.0)	1310 (51.6)
Me	60	30	10	680 (26.8)	458 (18.0)	900 (35.4)
Vi	19	80	1	1064 (41.9)	554 (21.8)	1114 (43.86)
OH***	0	100	0	242 (9.5)	212 (8.35)	230 (9.06)

\* 例19

\*\* 例20

\*\*\* カイルの組成(米国特許第3050411号)。これは、粘着剤3及び粘着剤4も同様にそれぞれ512g/インチ(20.2g/mm)及び110g/インチ(4.33g/mm)の力で剥離させる。

\*\*\*\* 剥離力の欄の( )内の数値は、その上の数値(g/インチ)をg/mmの単位に換算したものである。

例 21, 22

500部のジブチルエーテル、3.81部の $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$ 、16.65部の $\text{MeViSiCl}_2$ 、及び479.54部の( $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ )( $\text{CH}_3$ ) $\text{SiCl}_2$ の混合物を、か

き混ぜられている800部の水にゆつくり加えた。通常のやり方で洗浄し、濾過し、そして揮発性物質を除去した後、加水分解生成物99.66部を、メチル基を末端基とするポリジメチルシロキサン

の2cStの液0.34部及び0.1部の $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ と混合し、そして70℃で3時間加熱した。反応生成物を中和し、そして濾過して、90モル%のフッ素化シロキサン単位、8モル%のメチルビニルシロキサン単位、及び2モル%のジメチルシロキサン単位を含有するフルオロシリコーンポリマーを得た。上記の加水分解生成物、95.53部を4.08部のジメチルシクロテトラシロキサン及び上記の2cStの液0.39\*

第 6 表

ポリマー組成(モル%)			剥離力(g/インチ)*		
$\text{Me}_2\text{SiO}$	$(\text{Me}) (\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{SiO}$	$(\text{MeViSiO})$	粘着剤 1	粘着剤 2	粘着剤 3
2	90	8	12 (0.47)	104 (4.09)	420 (16.5)
18	75	7	11 (0.43)	54 (2.1)	284 (11.2)

\* 剥離力の欄の( )内の数値は、その上の数値(g/インチ)をg/mmの単位に換算したものである。

## 例 23

例1A~9Iにおいて使用した60/40加水分解物の代りに50/50加水分解物を使用したことを除いて、例1A~9Iで説明したのと同じやり方で、2モル%のフッ素化シロキサン単位と10モル%のビニルメチルシロキサン単位を含有するフルオロシリコーンポリマーを調製した。このポリマーを上述のように配合し、塗工し、硬化させ、そして粘着剤を上塗りした後、粘着剤1, 2, 3, 4, 5はそれぞれ、280g/インチ(11.0g/mm)、106g/インチ(4.17g/mm)、1056g/インチ(41.57g/mm)、418g/インチ(16.5g/mm)、332g/インチ(13.1g/mm)の力で剥離された。このように、この硬化性組成物は粘着剤3を剥離させる剥離塗工物を提供するのにはほとんど効用がないが、溶液流延された非硬化型シリコーン粘着剤を剥離するのに有用である。

## 例 24~26

例16P~18Rにおいて示したものに代えて $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_n(\text{MeHSiO})_m\text{SiMe}_3$ なる平均の式を有するオルガノヒドロゲンシロキサンをフルオ

\*部と混合し、先に述べたように処理して、75モル%のフッ素化シロキサン単位、7モル%のメチルビニルシロキサン単位、及び18モル%のジメチルシロキサン単位を含有するフルオロシリコーンポリマーを得た。これらのポリマーを、例1Aで説明したように粘着剤の剥離力について試験して、第6表に示した結果が得られた。これらの例を第5表のものと比較すれば、90モル%までのフッ素化シロキサン単位を有するこの発明の組成物のシリコーン粘着剤に対する剥離性が、当該技術の教示に鑑みて予想外の良好なものであることが示される。

ロシリコーンポリマーの重量に基づいて0.12%使用して、組成物16P, 17Q, 18Rを配合した場合、硬化性組成物は、粘着剤3をそれぞれ336g/インチ(13.2g/mm)、310g/インチ(12.2g/mm)、392g/インチ(15.4g/mm)の力で剥離させる塗工物を与えた。

## 例 27

例1Aにおいて説明した60/40共加水分解物95部、29.43部の $[(\text{Me}_2)\text{SiO}]_n$ 、3.83部の $[(\text{Me})(\text{Vi})\text{SiO}]_n$ 、3.58部の $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_{10}-\text{SiMe}_3$ 、及び0.66部のKOH触媒を、140℃で5時間加熱して共重合させ、その後冷却し、0.71部の酢酸及び5部のケイソウ土と混合し、そして加圧濾過して、フルオロシリコーンポリマーを調製した。濾液は、200℃、2mmHgで15分間揮発性物質の除去を行なった。このフルオロシリコーンポリマーは、粘度が272cStであり、また、フッ素化シロキサン単位を60.79重量%、鎖中にビニル基のあるシロキサン単位を3.44重量%有するものであった。

このポリマーを例1Aにおいて説明したように

39

配合し、塗工し、硬化させて、粘着剤を積層した場合、粘着剤 1 を  $5\text{g}/\text{インチ}$  ( $0.20\text{g}/\text{mm}$ ) の力で剥離させ、粘着剤 3 を  $332\text{g}/\text{インチ}$  ( $13.1\text{g}/\text{mm}$ ) の力で剥離させることが分つた。

## 例 28

例 27 を反復したが、この例のポリマーを調製するのには、粘度が  $2\text{cSt}$  の液を  $1.79$  部だけ使用し、ポリジメチルシクロシロキサンを  $30.47$  部に増加させたため、ポリマーは粘度が  $590\text{cSt}$  であり、フッ素化シロキサン単位を  $65.34$  重量% 有するものであつた。粘着剤 1, 3 についてそれぞれ  $5\text{g}/\text{インチ}$  ( $0.20\text{g}/\text{mm}$ )、 $328\text{g}/\text{インチ}$  ( $12.9\text{g}/\text{mm}$ ) の剥離力の値が測定された。

## 例 29

例 27 における KOH の代りに  $0.04$  部のテトラブチルホスホニウムシラノレートを使用したことを除いて、例 27 を反復した。その結果得られたポリマーは、粘度が  $203\text{cSt}$  であり、また、フッ素化シロキサン単位を  $59.86$  重量%、鎖中にビニル基のあるシロキサン単位を  $3.44$  重量% 含有するものであつた。このポリマーを、例 1A に記したように配合し、塗工し、硬化させ、そして積層した場合、粘着剤 1, 3 はそれぞれ  $5\text{g}/\text{インチ}$  ( $0.20\text{g}/\text{mm}$ )、 $240\text{g}/\text{インチ}$  ( $9.45\text{g}/\text{mm}$ ) の力で剥離された。

## 例 30

$31.17$  部のヘプタン、 $1.59$  部の  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ 、 $15.0$  部の  $\text{Cl}_2\text{MeSi}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}(\text{CF}_3)_2$ 、及び  $30.29$  部の  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  からなる溶液を、急速にかき混ぜられている  $160.2$  部の蒸留水に  $17$  分かけて加えて、その結果得られた混合物を  $1$  時間かき混ぜた。2 相系を分離し、そして有機相を等重量の  $10\%$   $\text{NaCl}$  水溶液で洗浄した。乾燥した有機相をその後  $0.1$  部のトリフルオロメタンスルホン酸で処理して、

40

$72^\circ\text{C}$  で一晚加熱した。この溶液を  $\text{NaHCO}_3$  で中和し、濾過し、そして  $10\text{mmHg}$  の圧力で  $150^\circ\text{C}$  に加熱して揮発性物質をなくして、粘度  $36.5\text{cSt}$  のポリシロキサンを得た。その後、このポリシロキサン  $10.32$  部を、 $3.18$  部のポリジメチルシクロシロキサン及び  $0.75$  部のポリメチルビニルシクロシロキサンと共に、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$  の存在下において  $70^\circ\text{C}$  で一晚加熱した。反応混合物を中和し、濾過し、そして  $200^\circ\text{C}$  及び圧力  $40\text{mmHg}$  で揮発性物質を除去して、 $10$  モル% のフッ素化シロキサン単位と  $6$  モル% のビニルシロキサン単位を有するポリシロキサンを得た。これは、基材にこれを塗布して硬化させた場合、粘着剤 1, 2, 3, 4, 5 をそれぞれ  $5\text{g}/\text{インチ}$  ( $0.20\text{g}/\text{mm}$ )、 $78\text{g}/\text{インチ}$  ( $3.07\text{g}/\text{mm}$ )、 $670\text{g}/\text{インチ}$  ( $26.4\text{g}/\text{mm}$ )、 $180\text{g}/\text{インチ}$  ( $7.09\text{g}/\text{mm}$ )、 $7\text{g}/\text{インチ}$  ( $0.28\text{g}/\text{mm}$ ) の力で剥離させた。

## 例 31

$0.048$  部の  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ 、 $0.745$  部の  $\text{Me}_2\text{ViSiCl}_2$ 、 $9.0$  部の  $(\text{CF}_3)_2\text{CFO}(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_2$ 、 $37.21$  部の  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$ 、及び  $12.2$  部のヘプタンの混合物を、急速にかき混ぜられている  $53.3$  部の水に  $10$  分かけて加えて、その結果得られた共加水分解物を  $1$  時間かき混ぜた。有機相を分離し、洗浄し、濾過し、そして  $80^\circ\text{C}$  及び  $50\text{mmHg}$  の圧力で揮発性物質を除去した。その後、残留物を  $70^\circ\text{C}$  で  $17$  時間、 $0.012$  部の  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$  を用いて処理し、次に  $\text{NaHCO}_3$  で処理して濾過した。濾液を揮発性物質除去処理して、 $30$  モル% のフッ素化シロキサン単位と  $6$  モル% のビニルシロキサン単位を有するポリシロキサン液を得た。このフルオロシリコーン液は、ポリエステルフィルム基材上に塗布して硬化させた場合、粘着剤 3 を  $320\text{g}/\text{インチ}$  ( $12.6\text{g}/\text{mm}$ ) の力で剥離させることが分つた。

【公報種別】特許法（平成6年法律第116号による改正前。）第64条の規定による補正

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成9年（1997）1月16日

【公告番号】特公平5-7434

【公告日】平成5年（1993）1月28日

【年通号数】特許公報5-186

【出願番号】特願昭62-138319

【特許番号】2049287

【国際特許分類第6版】

C09D	183/08	PMV	7729-4J
C08C	77/24	NUH	7729-4J
C08L	83/08	LRQ	7729-4J
C09D	183/05	PMU	7729-4J
C09J	7/02	JKV	6904-4J
// B32B	27/00	101	8413-4F
C09D	5/00	PPP	7211-4J

【手続補正書】

1 「特許請求の範囲」の項を「1 次に掲げる成分（A）及（B）から本質的になる硬化性混合物を含んでなる塗工組成物。」

（A） 下式、すなわち、

$\text{YMe}_2\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_x[\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{Me})\text{O}]_y(\text{MeASiO})_z\text{SiMe}_2\text{Y}$   
を有するフルオロシリコーンコポリマー（式中のYはMe又はAを表し、Aはω-アルケニル基を表し、Meはメチル基を表し、Rは4～8の炭素原子を有するベルフルオロアルキル基を表わし、そしてこのRは更に、該フルオロシリコーンコポリマーが90モル%未満のフッ素化シロキサン単位を含有する場合には2～3の炭素原子を有するベルフルオロアルキル基、また該フルオロシリコーンコポリマーが7～10モル%のフッ素化シロキサン単位を含有する場合には1の炭素原子を有するベルフルオロアルキル基をも表わすことができ、x、y、及びzの値はそれぞれ0より大であり、且つこれらは、該フルオロシリコーンコポリマーが1～10モル%のアルケニル基含有シロキサン単位、少なくとも2モル%のフッ素化シロキサン単位、及び残部のジメチルシロキサン単位を含有するような値である）

（B） 白金を含有するヒドロシリレーション触媒と、式 $\text{Me}_2\text{SiO}(\text{MeHSiO})_e\text{SiMe}_3$ （この式中のMeはメチル基を表し、eの値は30～70である）で表されるメチルヒドロゲンケイ素架橋剤とを含んでなる硬化剤

2 次に掲げる工程（i）及び（ii）を含む、粘着剤を剥離する塗工物を基材に施すための方法。

（i） 基材の表面へ、次の成分（A）及び（B）、すなわち、

（A） 下式、すなわち、

$\text{YMe}_2\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_x[\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{Me})\text{O}]_y(\text{MeASiO})_z\text{SiMe}_2\text{Y}$   
を有するフルオロシリコーンコポリマー（式中のYはMe又はAを表し、Aはω-アルケニル基を表し、Meはメチル基を表し、Rは4～8の炭素原子を有するベルフルオロアルキル基を表わし、そしてこのRは更に、該フルオロシリコーンコポリマーが90モル%未満のフッ素化シロキサン単位を含有する場合には2～3の炭素原子を有するベルフルオロアルキル基、また該フルオロシリコーンコポリマーが7～10モル%のフッ素化シロキサン単位を含有する場合には1の炭素原子を有するベルフルオロアルキル基をも表わすことができ、x、y、及びzの値はそれぞれ0より大であり、且つこれらは、該フルオロシリコーンコポリマーが1～10モル%のアルケニル基含有シロキサン単位、少なくとも2モル%のフッ素化シロキサン単位、及び残部のジメチルシロキサン単位を含有するような値である）、

（B） 白金を含有するヒドロシリレーション触媒と、式 $\text{Me}_2\text{SiO}(\text{MeHSiO})_e\text{SiMe}_3$ （この式中のMeはメチル基を表し、eの値は30～70である）で表されるメチルヒドロゲンケイ素架橋剤とを含んでなる硬化剤、  
から本質的になる硬化性混合物を含んでなる塗工組成物の塗工物を塗布する工程

（ii） その後この塗布された塗工組成物を硬化させる工程

3 前記基材が、重合体フィルム、金属箔、重合体フィルムで被覆された金属箔、紙、及び、重合体フィルムで被覆された紙より選択される、特許請求の範囲第2項記載の方法。」と補正する。